

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-52108

⑮ Int. Cl.

C 01 B 17/02  
C 08 K 3/06

識別記号

庁内整理番号

7508-4G  
6845-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ゴム加硫用顆粒硫黄

⑯ 特 願 昭60-192061

⑰ 出 願 昭60(1985)9月2日

⑱ 発 明 者 吉 田 登 東京都港区南麻布1丁目9番2号205  
⑲ 出 願 人 鶴見化学工業株式会社 茨城県鹿島郡波崎町大字砂山28番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 川 上 肇 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ゴム加硫用顆粒硫黄

## 2. 特許請求の範囲

- 1) エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールの中の種類又は二種類以上組合せてなる添加剤を、粉末硫黄に重量比で0.1~50%添加混合して造粒生成したことを特徴とするゴム加硫用顆粒硫黄。
- 2) 添加剤を粉末硫黄に重量比で0.5~25%添加したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のゴム加硫用顆粒硫黄。
- 3) 粉末硫黄は150メッシュ以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載のゴム加硫用顆粒硫黄。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はゴムの加硫に使用する顆粒硫黄に関する。

## [従来技術]

ゴム加硫用硫黄としては通常ゴム中の分散性を考慮して150メッシュよりも細かい粒子の粉末硫黄が使用される。しかし、粉末硫黄は粉塵化しやすく、人体に悪影響を及ぼすだけでなく、粉塵爆発を起こす危険があり、又、静電気を帯びて、凝集し作業に支障を生じさせることも多い。このため、従来から、酸化亜鉛等の無機物を添加して凝集性を防止することや粉末硫黄に鉱物油を添加して発塵性を抑制することがなされてきた。しかし、無機物のみを添加したものは、粉塵化防止が不十分であり、鉱物油のみを添加したものは、流動性が悪い上に、加圧されるとブロック化するため、取扱いにくいという問題があった。又、近年は工程自動化のため流動性のよい顆粒状硫黄が要求されるようになったので、粉末硫黄に鉱物油と界面活性剤を添加して、顆粒状硫黄を得る方法(特開昭49-93294号)も提案されてい

る。しかし、鉱物油を粉末硫黄に添加するには高速混合機が不可欠である上に、十分な乾燥工程を経ないと、貯蔵中等に加わる圧力でブロック化してしまうという問題があった。又、使用される界面活性剤はゴムに使用された実績が少ないので、ゴムの物性を害するおそれがないとはいえない。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は上記問題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、分散性、不発塵性、流動性にすぐれ、製造も容易で貯蔵中にブロック化するおそれのない顆粒硫黄を提供することにある。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

前記目的を達成するため、本発明の特徴とする手段は添加剤としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールの少なくとも一種類を粉末硫黄に対して重量比で0.1～50%、好ましくは0.5～25%加えることにある。上記添加剤が添加された粉末硫黄は、混

合機において混合される。混合機は回転式でも攪拌式でもよく、特に高速である必要はない。混合により上記添加剤は結合剤として作用し、複数個の硫黄細粒子を結着させて造粒して粒径0.05mm以上のいわゆる顆粒硫黄に生成する。この顆粒硫黄はそのまま、又は軽く乾燥して加硫用硫黄として使用する。

#### 〔作用〕

本発明のエチレングリコール等の造粒作用により生成した顆粒硫黄は粒径のばらつきが小さく、特に過大なものは生じないから、ゴム加硫時の分散性は良好である。顆粒中に含有されるエチレングリコール等は吸湿性を有し顆粒粒子の帯電を防止する。顆粒は直径が0.05mm以上あるから発塵性はなく、分塵化して衛生状態を悪化させたり爆発するおそれはない。

#### 〔実施例〕

本発明の顆粒硫黄を実施例に基づいて説明する。

200メッシュの粉末硫黄に重量比で16%の

市販のエチレングリコール及びジエチレングリコールを添加し、それぞれ攪拌翼を備えた攪拌型混合造粒機において、攪拌混合してエチレングリコール及びジエチレングリコールを含む二種類の顆粒硫黄を造粒した。

得られた顆粒硫黄の粒度分布を未処理の粉末硫黄と比較して第1表に示す。

第1表から、本発明の顆粒硫黄の顆粒は、0.05mm以上あり、その90%は0.05mmから1mmの間に分布しているので、粒径が0.05mm以下の粉末硫黄とは異なり、分散性と不発塵性に優れていることは明らかである。

次に、流動性の指標として安息角をとりあげた。第1図に示すように、75mmφのJISフルイ(2,000μ)上部に80mm高さの金枠を足し、下部にガラスロートを装着したものをバイブレーターに取付け、フルイ上に試料を乗せ、振動させて網目を通った試料がガラスロートを通して、下方の80mmφ、縁の高さ10mmの金属製円盆形の台に落下、堆積して形成した安息角

θを測定した。

未処理粉末硫黄では、帯電性が強く、粒子が相互に反発して安息角を形成しなかったり、形成しても第2図のようなきれいな形にならず、第3図のような先端の尖った形になるので、安定な面として、図において破線で示す側面を測定した。一方エチレングリコール処理顆粒硫黄およびジエチレングリコール処理顆粒硫黄は、何れも第2図のようなきれいな安息角を形成した。第2表に示した測定値は、何れも5回の試験値の平均である。

又、同じく流動性の目安として次のテストを実施した。

未処理粉末硫黄、エチレングリコール処理顆粒硫黄およびジエチレングリコール処理顆粒硫黄のそれぞれ約2mlをおのおの径約10mmの10mlメスシリンダーに採り、シリンダー口部に紙を当てがって倒立し、次いでシリンダーを約20mm持上げ、内容物を紙上に排出させる操作を行った。未処理粉末硫黄は、シリンダーを倒立し

ても、底部に凝着したままで下方に移行せず、軽い衝撃を数回加えて、シリンダーの口部に落下した。次いでシリンダーを持上げ口部を紙面から離しても、管端に閉塞したままで、更に数回の衝撃を与えなければ、紙面に落下して堆積を作らなかった。できた堆積は、管内閉塞の形が崩れないで一部残った屹立したものとなった。一方エチレングリコール処理顆粒硫黄およびジエチレングリコール処理顆粒硫黄は、いずれも倒立時に直ちに下方に流動するばかりでなく、シリンダーを持上げ管端を紙面から離すに従い流出して、紙面上に堆積をなした。またその堆積の形は、未処理粉末硫黄のそれと比較して低く、かつなだらかな円錐となった。それぞれの堆積の状況を第4図ないし第6図に示す。このように、本発明の顆粒硫黄は安息角が小さいから流動性は良好であり、空送等による自動化が可能である。特にテストはしていないが、エチレングリコール等を含むため、帯電防止効果を有し、帯電による凝集もないと考えられる。又、粒径0.2mm以上の顆粒硫黄は取扱

いが著しく容易であり、空送等の工程自動化を図ることができる。

さらに、本発明の加硫硫黄は鉱物油を全く含有しないから、混合造粒後、乾燥せずに使用することが可能であり、紙袋に入れて長期間貯蔵する場合も、袋詰め前に軽い乾燥を施しておけば、貯蔵中にブロック化を起すおそれはない。

なお、実施例を示していないが、エチレングリコール及びジエチレングリコールと同様な性状のトリエチレングリコールを単独で又は前二者と組合わせて添加しても同様な顆粒硫黄が得られる。

次に、本発明の顆粒硫黄により加硫したゴムの物性値を測定した。

第3表の配合からなるゴムを6インチロールにより15分混練し、得られた未加硫ゴムを160℃、15分の条件で加硫した。加硫ゴムの各種物性を3ヶ所、JIS K 6301加硫ゴム物理試験方法の3引張り試験に従い測定した結果を、それぞれ未処理粉末硫黄を用いた比較例とともに第4

表に示す。エチレングリコール処理顆粒硫黄およびジエチレングリコール処理顆粒硫黄を用いたゴムは、各種物性のバラツキが少なく、品質の一定したゴムを得ることができる。

#### 【発明の効果】

上記の通り、本発明の顆粒硫黄は、分散性、不発煙性、流動性、帯電防止性に優れているが、従来米の鉱物油と界面活性剤を含むものとは異なり、鉱物油を全く含有しないので、高速混合機を使用しなくても造粒可能であり、又、袋詰め前に十分な乾燥工程を経なくても、貯蔵中にブロック化するおそれがないという優れた効果を有する。

又、本発明において使用したエチレングリコール、ジエチレングリコール等は比較的安価な上に、これまでもゴムに使用された実績があり、ゴムの物性に悪影響を及ぼすおそれはない。

【以下余白】

第1表 (粒度分布)

試験法 フルイ目 開きA	未処理 粉末硫黄	エチレングリコール処理 顆粒硫黄	ジエチレングリコール処理 顆粒硫黄	乾燥シープ法	
				フルイ上残留率%	累積残留率%
1.6800	0.4	25.7	9.2	20.3	29.5
1.0000	24.7	47.7	21.8	48.8	51.8
5000	22.7	74.2	24.5	70.1	74.8
2500	26.5	99.9	19.0	92.9	94.8
149	1.9	99.9	15.2	100.0	100.0
74					
44					
32					
20					
10					
Pass					

第2表 (安島角)

項目	種別	未処理 粉末硫黄	エチレングリコール処理 顆粒硫黄	ジエチレングリコール処理 顆粒硫黄
角度		68.5	46.0	45.0
形		第3図	第2図	第2図

第4表

項目	種別	未処理粉末硫黄を 用いた加硫ゴム	エチレングリコール処理顆粒硫黄 を用いた加硫ゴム	ジエチレングリコール処理顆粒硫黄 を用いた加硫ゴム
引張強さ	Kg/cm <sup>2</sup>	229 (12)	229 (7)	228 (6)
伸び	%	750 (39)	754 (19)	760 (21)
100%引張応力	Kg/cm <sup>2</sup>	10 (<1)	10 (<1)	10 (<1)

数字はn=3の平均値。( )内は最大、最小の差

第3表

品名	部数
RSS#1 天然ゴム1級	100
1号亜鉛筆	5
ステアリン酸	1
ワックス111	0.5
カーボンブラックHAF	10
ジエチレングリコール	2
促進剤 アクセルCZ	1
アクセルD	0.1
老化防止剤 ノクラックNS-10N	100
ノクラックNS-6	1
オゾノック33	1
アンテージBHT	1.5
アンテージRD	1
アンテージMB	1
UOP288	0.3
スコーチ防止剤 スミダートBC	0.5
ナフテン系オイル フモレックス2号	5
硫黄 (含量)	5
計	138.9

## 4. 図面の簡単な説明

第1図ないし第3図は粉粒の流動性を説明する略図。

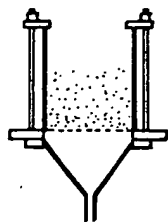
第4図は従来の粉末硫黄の堆積状況を示す写真。

第5図及び第6図は本発明の顆粒硫黄の堆積状況を示す写真である。

出願人 鶴見化学工業株式会社

代理人 川上 肇 (外2名)

第 1 図



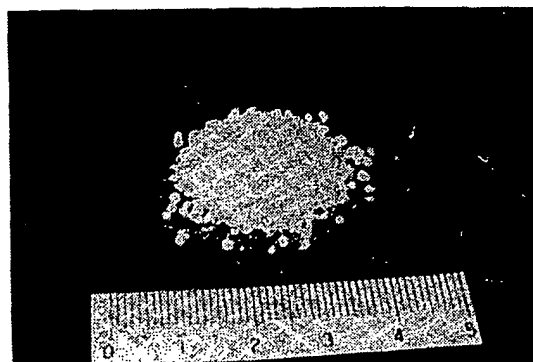
第 2 図



第 3 図

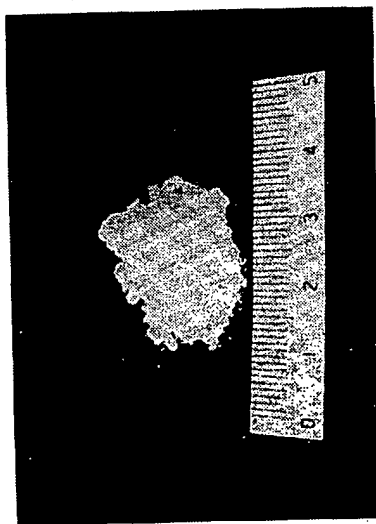


第 6 図

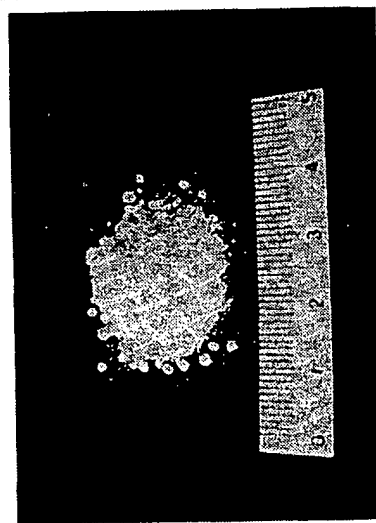


図面の浄書(内容に変更なし)

第 4 図



第 5 図



## 手続補正書

昭和60年 9月26日

## 補正の内容

特許庁長官 宇賀 道 郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和60年 特許願 第192061号

## 2. 発明の名称

ゴム加硫用顆粒硫黄

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 旭見化学工業株式会社

## 4. 代 理 人

住 所 東京都港区西新橋 1丁目18番14号小里会館 5階  
〒105 ☎(03)501-2267

氏 名 弁理士(7398) 川 上 肇

## 5. 補正命令の日付 自発

## 6. 補正によって増加する発明の数 なし

## 7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

## 8. 補正の内容 別紙のとおり

第3表

品名	部数
RSS #1 天然ゴム1級	100
1号亜鉛華	5
ステアリン酸	1
ワックス111	0.5
カーボンブラックHAF	100
ジェチレングリコール	2
促進剤 アクセルCZ	1
アクセルD	0.1
老化防止剤 ノクラックNS-10N	0.5
ノクラックNS-6	1
オゾンノック33	1.5
アンテージBHT	1.5
アンテージRD	1
アンテージMB	1
UOP288	0.3
スコーチ防止剤 スミダートBC	0.5
ナフテン系オイル コモレックス2号	5
硫黄(含量)	5
計	136.9

(1) 明細書第6頁の「第2図に」を「第2図に示す」に訂正する。

(2) 明細書第10頁第1表を添付のものに訂正する。

(3) 明細書第12頁第3表を添付のものに訂正する。

第1表(粒度分布)

試験法 フルイ目 開き目	フルイ上残留率%	累積残留率%	未処理 粉末硫黄		ジェチレングリコール処理 顆粒硫黄	
			湿式シーブ法 (原料、付着が密だしいため、界面活性剤水溶液中に超音波で分散させたものを、順に重ねたフルイにより分離した。)	乾式シーブ法	湿式シーブ法	乾式シーブ法
1. 680	0	0	0	0	0	0
1. 000	0	0	0	0	0	0
1. 500	0	0	0	0	0	0
1. 49	0	0	0	0	0	0
74	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
44	22.7	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1
32	22.7	45.8	45.8	45.8	45.8	45.8
20	26.5	72.3	72.3	72.3	72.3	72.3
10	16.5	88.8	88.8	88.8	88.8	88.8
Pass	19.5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

手続補正書 (方式)

補 正 の 内 容

昭和60年12月 3日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年 特許願第192061号

2. 発明の名称 ゴム加硫用顆粒硫黄

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 鶴見化学工業株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都港区西新橋 1丁目18番14号小里会館 5階  
〒105 ☎(03)501-2267

氏 名 弁理士(7398) 川上 肇



5. 補正命令の日付 昭和60年11月26日 発送

6. 補正によって増加する発明の数 なし

7. 補正の対象 明細書の図面の簡単な説明の欄  
及び図面(第4~6図)

8. 補正の内容 別紙の通り



1) 明細書第14頁第4行及び第6行の「堆積状  
況」を「粒子構造」に訂正する。

2) 図面第4図ないし第6図を添付のものに訂正す  
る。